

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-138120

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl.

B05D 7/14

B05D 3/02

B05D 3/10

B05D 7/24

(21)Application number : 03-325199 (71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 13.11.1991 (72)Inventor : OKUMA TOSHIYUKI
MIYOSHI TATSUYA
YAMASHITA MASAOKI

(54) GALVANIZED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT LUBRICITY, MOLDABILITY AND CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the galvanized steel sheet having excellent lubricity and moldability by coating the surfaces of galvanizing layers with a coating material compounded with a specific polyethylene(PE) resin, a specific satd. hydrocarbon compd. and chromate compd.

CONSTITUTION: The surfaces of at least one galvanizing layers of the galvanized steel sheet and zinc alloy plated steel sheet are coated with the coating material consisting, in terms of the respective solid components of the essential components, of 100 pts.wt. solvent type thermosetting resin, 5 to 30 pts.wt. PE resin having 90 to 120°C m.p. and ≤ 5000 average mol.wt. and 1 to 10 pts.wt. satd. hydrocarbon compd. having 50 to 70°C m.p. and 3 to 20 pts.wt. chromate compd. This coating is then cured by heating to form the resin film having 0.3 to 3.0 μ m thickness per one surface of the steel sheet. Since the PE resin and satd. hydrocarbon compd. are used as lubricants, the excellent lubricity and after-molding appearance are imparted to the steel sheet.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-138120

(43) 公開日 平成5年(1993)6月1日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	7/14	A	8616-4D	
	3/02	Z	8616-4D	
	3/10	M	8616-4D	
	7/24	3 0 1 · Q	8616-4D	
		R	8616-4D	

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-325199

(22) 出願日 平成3年(1991)11月13日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 大熊 俊之

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 三好 達也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 介理士 潮谷 奈津夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑性、成形加工性および耐食性に優れた亜鉛系めっき鋼板

(57) 【要約】

【構成】 亜鉛系めっき鋼板のめっき層の上に、溶剤系熱硬化性樹脂と、前記樹脂に対し特定割合で配合された、90～120℃の融点を有する、平均分子量が5,000以下のポリエチレン樹脂、50～70℃の融点を有する飽和炭化水素化合物、および、クロム酸塩系化合物とからなる塗料を塗布し、次いで、これを加熱し硬化させることによって、前記めっき層の上に樹脂被膜が形成された、亜鉛系めっき鋼板。

【効果】 表面に潤滑油等を塗布しなくても、優れた潤滑性および成形加工性が発揮され、厳しい条件で成形加工が施されても、被膜に損傷や黒化の生ずることがなく、且つ、耐食性に優れている。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板および亜鉛系合金めっき鋼板の少なくとも1つの亜鉛系めっき層の上に、潤滑剤を含有する樹脂からなる塗料を塗布し、次いで、これを加熱硬化させることによって、前記鋼板の少なくとも*

溶剤系熱硬化性樹脂：

100重量部、

90～120℃の融点を有する、平均分子量5000以下のポリエチレン樹脂：

5～30重量部、

50～70℃の融点を有する飽和炭化水素化合物：

1～10重量部、

および、

クロム酸塩系化合物：

3～20重量部、

からなっており、

そして、このような塗料からなる前記樹脂被膜の厚さは、鋼板の片面当たり、0.3～3.0 μm の範囲内であることを特徴とする、潤滑性、成形加工性および耐食性に優れた亜鉛系めっき鋼板。

【請求項2】 前記亜鉛系めっき層の上に、金属クロム換算で、鋼板の片面当たり5～200 mg/m^2 の範囲内の量のクロメート被膜が形成され、前記クロメート被膜の上に前記樹脂被膜が形成されている、請求項1記載の亜鉛系めっき鋼板。

【請求項3】 前記ポリエチレン樹脂の、140～150℃における熔融粘度は10～1,000cpsの範囲内である、請求項1または2記載の亜鉛系めっき鋼板。

【請求項4】 前記クロム酸塩系化合物は、クロム酸バリウムおよび/またはクロム酸ストロンチウムである、請求項1または2記載の亜鉛系めっき鋼板。

【請求項5】 前記溶剤系熱硬化性樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、オイルフリーアルキド樹脂などのエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂（ポリオール）、または、上述した各樹脂の変成誘導体のうちの少なくとも1つと、各種のアミン化合物、アミノ樹脂、イソシアネート化合物のうちの少なくとも1つとを組み合わせた加熱硬化が可能な組成物からなっている、請求項1または2記載の亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、その表面上に潤滑油等を塗布しなくても、優れた潤滑性および成形加工性を有し、且つ、耐食性の良好な、亜鉛めっき鋼板または亜鉛系合金めっき鋼板（以下、「亜鉛系めっき鋼板」と略称する）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】亜鉛系めっき鋼板は、耐食性に優れていることから、各種の産業分野において広く使用されている。このような亜鉛系めっき鋼板を、複写機等の事務機器、音響機器、家庭電気製品等の材料として使用する場合には、亜鉛系めっき鋼板に対して、種々のプレス成形加工が施され、また、モータカバー、カートリッジ式

* 1つの亜鉛系めっき層の表面上に樹脂被膜が形成されている亜鉛系めっき鋼板において、前記樹脂被膜のための前記塗料の主成分は、各々固形分換算で、

ンク等の材料として使用する場合には、亜鉛系めっき鋼板に対して、絞り成形加工が施される。

【0003】亜鉛系めっき鋼板の成形加工性は、冷延鋼板に比べて劣る。その原因は、プレス等による成形加工時の、金型に対する亜鉛系めっき鋼板の摺動抵抗が、冷延鋼板のそれよりも大きいためである。そこで、亜鉛系めっき鋼板の成形加工性を向上させ、成形加工後の外観を良好にならしめるために、一般に、亜鉛系めっき鋼板の表面上に、潤滑油や防錆油を塗布することが行われている。しかしながら、亜鉛系めっき鋼板の表面上に、潤滑油等を塗布することは、製造工程を煩雑にし、且つ、作業環境を悪化させる。のみならず、潤滑油等を塗布して成形加工を施しても、成形加工条件が厳しい場合には、成形物にかじりが発生して、その耐食性が劣化することがある。

【0004】一方、亜鉛系めっき鋼板の耐食性を、より向上させるために、亜鉛系めっき層の表面上に、クロメート被膜、または、クロメート被膜および樹脂被膜が形成されたクロメート処理亜鉛系めっき鋼板が知られている。このようなクロメート処理亜鉛系めっき鋼板の、成形加工を施さない平板状での耐食性は、良好である。しかしながら、潤滑油等を塗布しないで成形加工を施すと、クロメート被膜に剥離や黒化現象が発生し、耐食性および表面性状が劣化する。従って、クロメート処理亜鉛系めっき鋼板の場合においても、成形加工を施す場合には、その表面上に、潤滑油等を塗布することが必要とされている。

【0005】上述した問題を解決し、その表面上に潤滑油等を塗布しなくても、優れた潤滑性および成形加工性を有し、且つ、耐食性の良好な表面処理鋼板の開発が従来から要求されており、例えば、次のような表面処理鋼板が提案されている。

① 特開昭61-227178号

鋼板の表面上に形成されたクロメート被膜の上に、固体潤滑剤として、黒鉛および/または二硫化モリブデンを含有する水系アクリル樹脂被膜が形成された、潤滑性にすぐれた表面処理鋼板（以下、先行技術1という）。

【0006】② 特開昭62-289275号

鋼板の表面上に、潤滑剤として高融点のフッ素系樹脂バ

ウダーが配合された熱硬化性粉体塗料を塗布し、次いで、フッ素系樹脂の融点以下の温度によって焼き付けることにより、その表面上に、フッ素系樹脂パウダーが露出する被膜が形成された表面処理鋼板（以下、先行技術2という）。

【0007】③ 特開平1-110140号

亜鉛系めっき鋼板の表面上に、予めチタネートカップリング処理が施された、グラファイト、二硫化モリブデン等の無機系固体潤滑剤、および、コロイダルシリカを含有する、水溶性または水分散性のアクリル・エポキシ系樹脂被膜が形成された表面処理鋼板（以下、先行技術3という）。

【0008】④ 特開平2-140294号

亜鉛系めっき鋼板の表面上に、プレス成形加工時の黒化現象を抑制するための、モンタンワックス酸化物の薄い被膜が形成された表面処理鋼板（以下、先行技術4という）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述した先行技術には、次のような問題がある。

① 先行技術1の表面処理鋼板の場合には、水系アクリル樹脂被膜中に含有されている潤滑剤によって、潤滑性および成形加工性の多少の向上は認められる。しかしながら、成形加工条件が厳しい場合には、成形加工時の摩擦熱により、アクリル樹脂被膜が劣化して、ダイスへの焼きつきや被膜の黒化が避けられない。従って、表面上に、潤滑油等が塗布された従来の亜鉛系めっき鋼板に比べて、潤滑性および成形加工性が劣る。これは、水系アクリル樹脂と無機系固体潤滑剤との組合せによる限界であると考えられる。更に、被膜中に、潤滑剤として、黒鉛および／または二硫化モリブデンが含有されているために、被膜の色調が黒みを帯びる結果、白色系の外観を得ることができない。

【0010】② 先行技術2の表面処理鋼板の場合には、被膜を構成する樹脂組成として、粉体塗料が使用されているために、均一な厚さの被膜を形成することが困難であり、特に、数 μm 以下の薄い被膜を形成することはできない。更に、潤滑剤として添加されるフッ素樹脂パウダーを、1 μm 以下の微粒子とすることが困難であるために、被膜中および被膜表面に、フッ素樹脂パウダーが露出した状態で存在することになる。その結果、必ずしも、フッ素樹脂パウダーが、成形加工時の潤滑性向上に寄与しないばかりか、逆に、フッ素樹脂パウダーが被膜から脱離して、ピンホールの発生を招く問題が生ずる。

【0011】③ 先行技術3の表面処理鋼板の場合には、グラファイト、二硫化モリブデン等の無機系固体潤滑剤系熱硬化性樹脂：

90～120℃の融点を有する、平均分子量5000以下のポリエチレン樹脂：

滑剤と、樹脂成分との親和性および密着性が多少改良される。しかしながら、成形加工条件が厳しい場合には、先行技術1と同様に、表面上に潤滑油等が塗布された従来の亜鉛系めっき鋼板よりも、潤滑性および成形加工性が劣る。

【0012】④ 先行技術4の表面処理鋼板の場合には、潤滑性を付与するモンタンワックスの軟化点が低い。従って、成形加工時の摩擦熱によって、表面温度が100～150℃の高温になると、皮膜にべた付きや脱落が生じ、良好な耐食性が得られない。

【0013】上述した先行技術のほかにも、特定の樹脂に任意の潤滑剤が添加された潤滑性被膜を有する表面処理鋼板が提案されている。しかしながら、このような表面処理鋼板は、ベースとなる樹脂の性質（例えば、水系、粉体、熱可塑性、熱硬化性等）、および、被膜の形成方法（例えば、常温乾燥、高温焼き付け等）により、潤滑性向上効果が制約される。即ち、どのような潤滑剤を使用しても潤滑性向上効果が得られるものでなく、ベースとなる樹脂の性能に適する特定の潤滑剤を組み合わせることによって、初めて満足し得る潤滑性および成形加工性の向上効果が得られるのであり、その性能は限定される。

【0014】従って、この発明の目的は、上述した問題を解決し、表面に潤滑油等を塗布することなく、優れた潤滑性および成形加工性が発揮され、摩擦熱が発生するような厳しい条件で成形加工が施されても、被膜に損傷や黒化が生じない、優れた潤滑性および成形加工性を有し、且つ、耐食性の良好な亜鉛系めっき鋼板を提供することにある。

【0015】【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述した問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、亜鉛系めっき層の少なくとも1つの表面上に、溶剤系熱硬化性樹脂と、所定の融点および分子量を有するポリエチレン樹脂と、所定の融点を有する飽和炭化水素化合物と、そして、クロム酸塩系化合物とが所定の割合で配合された塗料を塗布し、これを加熱し硬化させて樹脂被膜を形成すれば、優れた潤滑性および成形加工性を有し、且つ、耐食性の良好な亜鉛系めっき鋼板が得られることを知見した。

【0016】この発明は、上記知見に基づいてなされたものであって、この発明は、亜鉛めっき鋼板および亜鉛系合金めっき鋼板の少なくとも1つの亜鉛系めっき層の上に、潤滑剤を含有する樹脂からなる塗料を塗布し、次いで、これを加熱し硬化させることによって、前記鋼板の少なくとも1つの亜鉛系めっき層の表面上に樹脂被膜が形成されている亜鉛系めっき鋼板において、前記樹脂被膜のための塗料の主成分は、各々固形分換算で、

100重量部、

5～30重量部、

5

50~70℃の融点を有する飽和炭化水素化合物：
および、

クロム酸塩系化合物：

からなっており、そして、このような塗料からなる前記樹脂被膜の厚さは、鋼板の片面当たり、0.3~3.0 μmの範囲内であることに特徴を有するものである。

【0017】

【作用】この発明において、亜鉛系めっき層の表面上に形成される樹脂被膜のための塗料中に、ベース樹脂として溶剤系熱硬化性樹脂を使用する理由は、下記の通りである。

① 溶剤系樹脂は、水系樹脂に比較して、樹脂中に添加される潤滑剤および防錆剤等の添加剤との相容性、および、塗料としての長期安定性に優れている。

② 熱可塑性樹脂と異なり、熱硬化性樹脂には融点が存在しないので、高温時の機械的強度が高い。従って、このような樹脂からなる塗料によって被膜を形成すれば、プレス成形時の摩擦熱により鋼板の温度が上昇しても、被膜の剥離や変形が生じにくい。

【0018】溶剤系熱硬化性樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、オイルフリーアルキド樹脂などのエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂（ポリオール）、または、上述した各樹脂の変成誘導体のうちの少なくとも1つと、各種のアミン化合物、アミノ樹脂、イソシアネート化合物のうちの少なくとも1つとを組み合わせた加熱硬化が可能な組成物からなっている。このような組成の樹脂は、これを所定の溶剤によって希釈した塗料を、亜鉛系めっき層の表面上に塗布しそして加熱することによって、架橋硬化される。

【0019】ポリエチレン樹脂および飽和炭化水素化合物は、連続プレス成形加工等によって生じる、かじり、鋼板の破断等を防止して、鋼板に対し、摺動、変形および摩耗に対する抵抗を付与し、鋼板および成形用金型の損傷を防止する作用を有している。従って、塗料中に潤滑剤として添加する。このように、潤滑剤として、ポリエチレン樹脂および飽和炭化水素化合物を使用することによって、低面圧でマイルドな摺動を受ける条件から、高面圧で厳しい摺動および変形を受ける条件まで、どのような成形加工条件においても、鋼板に、優れた潤滑性および成形後外観性を付与することができる。

【0020】ポリエチレンは、一般に、平均分子量が数百から数百万である結晶性熱可塑性樹脂であり、そのガラス転移点は約-100℃であって常温よりも低く、その融点は90~140℃であって、常温では柔軟な性質を有している。更に、ポリエチレンの臨界表面張力は約30dyne/cmであって、その表面エネルギーが小さく、濡れ性および付着性が低い。従って、ポリエチレン樹脂は、優れた潤滑作用を有している。なお、本発明のように、ポリエチレン樹脂を、亜鉛系めっき層の表面上に形成される樹脂被膜のための塗料中に、潤滑剤として含有させる場

6

1~10重量部、

3~20重量部、

合には、塗料の分散性および薄膜形成性の観点から、20 μm以下好ましくは10 μm以下更に好ましくは約5 μmの粒径の微粉末のポリエチレン樹脂を使用することが望ましく、このような微粉末でないポリエチレン樹脂では、潤滑効果が薄い。

【0021】ポリエチレン樹脂の融点は、潤滑性に影響を与える。即ち、その融点が高いほど、常温近傍における力学的強度即ち変形抵抗が高く、ポリエチレン樹脂を含有する樹脂被膜の潤滑性（摺動性）が低下する。従って、この発明において使用する、潤滑剤としてのポリエチレン樹脂の融点は、90~120℃の範囲内であることが必要である。好ましい融点は、90~110℃の範囲内である。

【0022】ポリエチレン樹脂の分子量と熔融粘度とは密接に関連し、その分子量が高くなるほど熔融粘度が高くなり、加熱焼き付けによる樹脂被膜の形成時に、十分なフローが得られない。従って、分子量が高いポリエチレン樹脂では、平滑な樹脂被膜を形成することができず、潤滑性およびプレス成形加工時の耐被膜損傷性が低下する。溶剤系熱硬化性樹脂をベースとした塗料は、樹脂被膜形成時に架橋させるために、150~250℃の範囲内の温度に加熱されるが、この加熱時に、樹脂被膜中のポリエチレン樹脂をフローさせて、これを無定形またはディスク状にすることが、樹脂被膜の潤滑性およびプレス成形加工性の観点から好ましい。

【0023】本発明者等の研究の結果、熱硬化性樹脂に分散させた潤滑剤としてのポリエチレン樹脂のフロー性は、140~150℃の範囲内の温度における熔融粘度と密接に関連しており、140~150℃の温度における熔融粘度が10~1,000cpsの範囲内であるポリエチレン樹脂が、最適なフロー性を有することがわかった。即ち、前記熔融粘度が10cps未満では、形成された被膜がべと付き、空隙の生成を促進する問題が生ずる。一方、前記熔融粘度が1,000cpsを超えると、十分なフローが行われずに、ベース樹脂の架橋硬化が進行する。この結果、平滑な樹脂皮膜表面が得られず、プレス成形加工時の抵抗増加、潤滑剤剥離、空隙発生等を招く問題が生ずる。

【0024】潤滑剤として、ポリエチレン樹脂と共に添加する飽和炭化水素化合物には、特に、マイルドな条件における潤滑性、成形加工性および成形後の外観性を、より向上させる作用がある。上述した作用を発揮させるためには、飽和炭化水素化合物の融点が50~70℃の範囲内であることが必要である。飽和炭化水素化合物の融点が50℃未満では、樹脂被膜が形成された亜鉛系めっき鋼板の保管およびハンドリング時、または、40~50℃の高温の環境下で製品を使用したときに、樹脂被膜に、べとつき、異物付着および指紋付着等が発生する問題が生ず

る。一方、飽和炭化水素化合物の融点が70℃を超えると、ポリエチレン樹脂との複合による潤滑効果が得られない。

【0025】このような飽和炭化水素化合物として、例えば、1分子当りの炭素数が25~35程度の直鎖状炭化水素、1分子当りの炭素数が35~45程度の分枝鎖状炭化水素、または、ナフテン系炭化水素が好ましい。不飽和炭化水素化合物の使用は、プレス成形時における成形用金型等への樹脂被膜の凝着を促進させるので、好ましくない。

【0026】潤滑剤としてのポリエチレン樹脂の含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して5~30重量部の範囲内に限定すべきである。ポリエチレン樹脂の含有量が、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して5重量部未満では、潤滑性の向上効果が得られない。一方、30重量部を超えると、樹脂被膜自体の凝集力および強度が低下する結果、成形加工時に樹脂被膜の剥離が増加する問題が生ずる。ポリエチレン樹脂の、より好ましい含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、5~20重量部の範囲内である。

【0027】潤滑剤としての飽和炭化水素化合物の含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して1~10重量部の範囲内に限定すべきである。飽和炭化水素化合物の含有量が、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して1重量部未満では、潤滑性の向上効果が得られない。一方、10重量部を超えても潤滑性向上効果は殆ど変わらず、逆に、樹脂被膜が剥離したり脆化する等の問題が生ずる。飽和炭化水素化合物の、より好ましい含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、1~5重量部の範囲内である。

【0028】ポリエチレン樹脂および飽和炭化水素化合物と共に添加されるクロム酸塩系化合物は、防錆剤として、亜鉛めっき鋼板の耐食性を、より向上させる作用を有している。このように、樹脂被膜中にクロム酸塩系化合物が含有されていることにより、成形加工が施されていない平板状の場合の耐食性が向上することは勿論、成形加工によって、樹脂被膜に変形等のダメージが発生した場合でも、耐食性の劣化を防止することができる。

【0029】クロム酸塩系化合物としては、水可溶分の少ないクロム酸バリウムおよび/またはクロム酸ストロンチウムが使用される。クロム酸塩系化合物の含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、3~20重量部の範囲内とすべきである。クロム酸塩系化合物の含有量が、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分100重量部に対して3重量部未満では、耐食性の向上効果が得られない。一方、20重量部を超えても、より以上の耐食性向上効果が得られないのみならず、樹脂被膜の凝集力が低下するために、成形加工時に樹脂被膜の剥離を増長させる問題が生ずる。

【0030】クロム酸塩系化合物の代わりに、シリカ微

粉末を添加することによって、耐食性の向上を図ることも考えられるが、単独で高耐食性を実現させるほどシリカ微粉末を添加すると、潤滑性およびプレス成形加工性の低下を促すので好ましくない。但し、クロム酸塩系化合物と併せてシリカ微粉末を添加することは差し支えない。

【0031】塗料中には、上述したベース樹脂、ポリエチレン樹脂、飽和炭化水素化合物およびクロム酸塩系化合物のほかに、必要に応じて、他の成分、例えば、顔料、染料などの着色剤、界面活性剤、安定剤等を含有させてもよい。

【0032】この発明において、潤滑のための樹脂被膜が形成されるべき鋼板は、その少なくとも1つの表面上に亜鉛めっき層を有する亜鉛めっき鋼板、亜鉛の外に、ニッケル、鉄、マンガン、モリブデン、コバルト、アルミニウム、クロム、シリコン等のうちの少なくとも1つの成分を含有する亜鉛合金めっき層を有する亜鉛合金めっき鋼板、または、上述した亜鉛めっき層または亜鉛合金めっき層の複数層を有する複層亜鉛めっき鋼板であってもよい。

【0033】この発明において、亜鉛めっき鋼板の亜鉛めっき層の上に、クロメート被膜を形成し、このようなクロメート被膜の上に上述した樹脂被膜を形成すれば、クロメート被膜中に含まれる Cr^{6+} のクロム酸イオンによる不動態化効果、および、クロム酸イオンの還元生成物である Cr^{3+} のクロム水和酸化物被膜が表面を被覆することによるアノード面積の減少化、および、 Cr^{3+} のクロム水和酸化物被膜が水や酸素の拡散障壁となる効果によって、より優れた耐食性が得られ、且つ、樹脂被膜の形成も良好になる。クロメート被膜の形成は、塗布、電解処理、反応処理等、既知のどのような手段で行ってもよい。

【0034】クロメート被膜の付着量は、金属クロム換算で、鋼板片面当たり5~200mg/m²の範囲内とすることが好ましい。クロメート被膜の量が、金属クロム換算で、鋼板片面当たり5mg/m²未満では、より優れた耐食性向上効果が得られない。一方、クロメート被膜の量が、金属クロム換算で、鋼板片面当たり200mg/m²を超えると、その量に見合った耐食性向上効果が得られないのみならず、鋼板の変形を伴う曲げ加工やプレス成形加工が施された場合に、クロメート被膜の凝集破壊が発生する。クロメート被膜の、より好ましい量は、金属クロム換算で、鋼板片面当たり10~150mg/m²の範囲内である。

【0035】亜鉛系合金めっき層と、潤滑のための最上層の樹脂被膜との間に、上述したクロメート被膜のほか、潤滑剤を含まない他の樹脂被膜が形成されていてもよい。この場合、上記他の樹脂被膜と最上層の樹脂被膜との合計量が5μm好ましくは3μmを超えない範囲内であることが必要である。最上層の樹脂被膜との合計量が5μmを超えると、溶接による接合が困難になる。

【0036】亜鉛系めっき鋼板の少なくとも1つの表面に対する樹脂被膜の形成は、次のようにして行われる。即ち、亜鉛系めっき層の少なくとも1つの表面上、または、亜鉛系めっき層の上に形成されたクロメート被膜の少なくとも1つの表面上に、ロールコーター、カーテンフローコーターまたはスプレー塗装等の既知の方法によって、上述した組成の塗料を塗布し、または、上述した組成の塗料中に亜鉛系めっき鋼板を浸漬した後、ロールや空気の吹きつけにより塗料を所定量に絞って、所定量の被膜を形成する。次いで、これを熱風炉や誘導加熱装置により、150～250℃の温度に加熱することによって、溶剤を飛ばし、樹脂の架橋硬化を施す。かくして、亜鉛系めっき鋼板の少なくとも1つの表面上に、樹脂被膜が形成される。

【0037】亜鉛系めっき鋼板の少なくとも1つの表面上に形成された樹脂被膜の厚さは、鋼板の片面当たり、0.3～3.0μmの範囲内とすべきである。樹脂被膜の厚さが、鋼板の片面当たり0.3μm未満では、成形加工時に、亜鉛系めっき層が受ける損傷を防止することができない。一方、樹脂被膜の厚さが、鋼板の片面当たり3.0μmを超えると、溶接性が劣化し、且つ、成形加工条件が特に厳しい場合には、樹脂皮膜の剥離量が増加して、成形用金型への付着や、焼き付け等の問題が生ずる。

【0038】次ぎに、この発明を、実施例により、比較例と対比しながら説明する。

【実施例1】この発明の範囲内の亜鉛系めっき鋼板およびこの発明の範囲外の亜鉛系めっき鋼板を製造するための塗料の材料として、下記材料を準備した。

【0039】(1) 樹脂

- ① 溶剤系メラミン硬化型ポリエステル樹脂
- ② 溶剤系イソシアネート硬化型ポリウレタン樹脂
- ③ 溶剤系尿素樹脂硬化型エポキシ樹脂
- ④ 水系のアクリル系エマルジョン樹脂

【0040】(2) 潤滑剤 (いずれも微粉末)

- A 融点:105℃、分子量:1,500のポリエチレン樹脂
- B 融点:115℃、分子量:3,000のポリエチレン樹脂
- C 融点:133℃、分子量:10,000のポリエチレン樹脂
- D 融点:58℃の飽和炭化水素化合物
- E 融点:67℃の飽和炭化水素化合物
- F 融点:83℃の飽和炭化水素化合物
- G 融点:325℃のポリ四フッ化エチレン
- H 二硫化モリブデン

【0041】板厚0.8mm、めっき量20g/m²の電気亜鉛めっき鋼板の亜鉛めっき層の両面を、アルカリで脱脂し、次いで、亜鉛めっき層の上に、クロメート処理液をロールコーティング法により塗布した後、加熱、乾燥して、亜鉛めっき層の上に、金属クロム換算で50mg/m²の量のクロメート被膜を形成した。

【0042】樹脂として、上記①～④のうちの何れか1つ、潤滑剤として、A+D、A+E、B+DおよびB+

Eのうちの何れか1つ、および、クロム酸塩系化合物としてのクロム酸バリウムからなる塗料を、上記電気亜鉛めっき鋼板の両面に形成されたクロメート被膜の上に、ロールコーティング法により塗布した。次いで、これを、誘導加熱装置により200℃の温度まで加熱して、クロメート被膜の上に、厚さ約1.5μmの樹脂被膜を形成した。このようにして、第1表に示す、この発明の範囲内の亜鉛系めっき鋼板 (以下、「本発明鋼板」という) No. 1～6を調製した。

10 【0043】比較のために、樹脂として、上記④の水系のアクリル系エマルジョン樹脂を使用した塗料、および、クロム酸塩系化合物を含有せず、または、この発明の範囲外の潤滑剤を含有する塗料により、上記と同じように、クロメート被膜の上に厚さ約1.5μmの樹脂被膜を形成したこの発明の範囲外の亜鉛系めっき鋼板 (以下、「比較用鋼板」という) No. 1～13、および、樹脂被膜を有せず、クロメート被膜の上にプレス油を2g/m²塗布した比較用鋼板No.14を、第1表に併せて示すように調製した。

20 【0044】上述した本発明鋼板No. 1～6および比較用鋼板No. 1～14の各々について、潤滑性、プレス成形性、プレス成形後の外観性、平板耐食性、および、加工後の耐食性を、以下に述べる性能試験によって評価した。その評価結果を、第2表に示す。

【0045】(1) 潤滑性

図1に概略正面図で示した万能引っ張り試験機を使用して、本発明鋼板および比較用鋼板の各々の潤滑性を調べた。試験機は、図1に示すように、箱状の枠2の側面2aに固定された、平滑面1aを有するビード1と、ビード1の平滑面1aと向き合った、所定高さの実質的に水平な突条 (幅10mm、長さ1mm) 4を有するビード3と、ビード3を支持しそしてビード3を、ビード1の平滑面1aに向けて水平方向に移動させるための、枠2の他側2bに固定された油圧シリンダ5とからなっている。ビード3は、油圧シリンダ5のロッド5aにロードセル6を介して固定されている。

40 【0046】上述した試験機のビード1とビード3との間の間隙内に、試験片7 (即ち、本発明鋼板および比較用鋼板の各々) を垂直に挿入し、そして、油圧シリンダ5を作動させて、500 Kg/cm²の圧力で、試験片7をビード1とビード3とによって押しつけた。次いで、試験片7を矢印で示すように、100 mm/分の速度で上方に引き抜いてこれをしごいた。このときの、試験片7の動摩擦係数を調べ、これによって潤滑性を評価した。なお、試験は、実作業時における板温の上昇を考慮して、常温 (20℃) の試験片および高温 (120℃) の試験片について行った。

【0047】(2) プレス成形性

試験片を、ポンチ径:50mm、ダイス径:51.91mm、しわ押さえ力:1トンの条件で、カップ状に成形したときの、

試験片の限界絞り比(LDR)を調べ、これによってプレス成形性を評価した。

【0048】(3) 成形後外観性

試験片に対し、実際のプレス成形機を使用して、成形高さ50mmの角筒2段成形を連続的に施し、30個目の成形品の外観を目視により調べて、成形品に生じた傷つきおよび黒化の程度によって評価した。評価基準は、次ぎの通りである。

◎：全面にわたって殆ど変化がなく、外観が均一、

○：傷つきおよび黒化が少し発生し、外観がやや不均一、

△：傷つきおよび黒化が局部的に発生し、外観が明らかに不均一、

×：傷つきおよび黒化がコーナ部を中心に激しく発生し、外観が極めて不均一。

【0049】(4) 平板耐食性

試験片に対し、JIS Z 2371に基づく塩水噴霧試験を施し、白錆の発生するまでの時間を調べ、これによって評価した。

【0050】(5) 加工後耐食性

試験片を、ブランク径：100mm、ポンチ径：50mm、ダイス径：51.91mm、しわ押さえ力：1トンの条件で、カップ状に成形し、次いで、このようにカップ状に成形された試験片の端縁部を、タールエポキシ塗料によってシールした後、JIS Z2371に基づく塩水噴霧試験を120時間施しときの白錆の発生率を調べ、これによって、加工後耐食性を評価した。評価基準は、次ぎの通りである。

◎：白錆発生率 5% 未満、

○：白錆発生率 5～20% 未満、

△：白錆発生率 20～40% 未満、

×：白錆発生率 40% 以上。

【0051】

第 1 表

No.	クロメート被膜量 (mg/m^2)	樹脂	潤滑剤 (重量部)		クロム酸バリウム含有量 (重量部)
			種類	含有量	
本発明鋼板	1	50	① A+D	10 (7+3)	10
	2	50	② A+D	10 (7+3)	10
	3	50	③ A+D	10 (7+3)	10
	4	50	① A+E	10 (7+3)	10
	5	50	① B+D	10 (7+3)	10
	6	50	① B+E	10 (7+3)	10
比較用鋼板	1	50	④ A+D	10 (7+3)	10
	2	50	① A+D	10 (7+3)	—
	3	50	① A	10	10
	4	50	① B	10	10
	5	50	① C	10	10
	6	50	① D	10	10
	7	50	① E	10	10
	8	50	① F	10	10
	9	50	① G	10	10
	10	50	① H	10	10
	11	50	① A+F	10 (7+3)	10
	12	50	① C+D	10 (7+3)	10
	13	50	① C+E	10 (7+3)	10
	14	50	— (プレス油：2g/m ²)		—

【0052】

第 2 表

No.		潤滑性		プレス成形性	成形後 外観性	平板耐食性 (Hr)	加工後 耐食性
		20℃	120℃				
本 発 明 鋼 板	1	0.07	0.09	2.35	◎	320	◎
	2	0.07	0.09	2.35	◎	320	◎
	3	0.07	0.10	2.35	◎	320	◎
	4	0.07	0.09	2.33	◎	320	◎
	5	0.07	0.09	2.33	◎	320	◎
	6	0.07	0.09	2.33	◎	320	◎
比 較 用 鋼 板	1	0.10	0.18	2.22	△	320	△
	2	0.07	0.09	2.35	◎	240	△
	3	0.10	0.12	2.28	○	320	○
	4	0.10	0.11	2.25	○	320	○
	5	0.14	0.12	2.20	△	320	○
	6	0.06	0.15	2.33	△	320	○
	7	0.07	0.15	2.33	△	320	○
	8	0.08	0.15	2.28	○	320	○
	9	0.16	0.16	2.20	○	320	○
	10	0.22	0.24	2.15	×	240	×
	11	0.10	0.11	2.28	○	320	○
	12	0.13	0.13	2.23	○	320	○
	13	0.14	0.13	2.23	◎	320	○
	14	0.14	0.15	2.23	×	120	×

【0053】第1表および第2表から明らかなように、水系樹脂からなる塗料を使用した比較用鋼板No. 1は、潤滑性、プレス成形性、成形後外観性および加工後耐食性が悪かった。クロム酸バリウムを含有しない塗料を使用した比較用鋼板No. 2は、平板耐食性および加工後耐食性が悪かった。潤滑剤としてポリエチレン樹脂のみを使用した比較用鋼板No. 3～5は、潤滑性およびプレス成形性が悪く、融点および分子量がこの発明の範囲を外れて高いポリエチレン樹脂を使用した比較用鋼板No. 5は、成形後外観性も悪かった。

【0054】潤滑剤として飽和炭化水素化合物のみを使用した比較用鋼板No. 6、7は、成形後外観性が悪く、融点がこの発明の範囲を外れて高い飽和炭化水素化合物のみを使用した比較用鋼板No. 8は、プレス成形性が悪かった。潤滑剤としてポリ四フッ化エチレンを使用した比較用鋼板No. 9は、潤滑性およびプレス成形性が悪く、そして、潤滑剤として二硫化モリブデンを使用した比較用鋼板No. 10は、潤滑性、プレス成形性、成形後外観性、平板耐食性および加工後耐食性のすべてが悪かった。

【0055】潤滑剤として、その何れかの融点が発明の範囲を外れているポリエチレン樹脂および飽和炭化水

素化合物を使用した比較用鋼板No. 10～13は、潤滑性およびプレス成形性が悪かった。そして、潤滑油を塗布した従来の比較用鋼板No. 14は潤滑性、プレス成形性、成形後外観性、平板耐食性および加工後耐食性のすべてが悪かった。

【0056】これに対して、本発明鋼板No. 1～6は、潤滑性、プレス成形性、成形後外観性、平板耐食性および加工後耐食性のすべてにおいて、優れていた。

【0057】

【実施例2】実施例1と同様のクロメート被膜がその両面に形成された鋼板の、前記クロメート被膜の上に、樹脂①即ち溶剤系メラミン硬化型ポリエステル樹脂と、潤滑剤A即ち融点105℃、分子量1,500のポリエチレン微粉末と、潤滑剤D即ち融点58℃の飽和炭化水素化合物と、クロム酸バリウムとを、この発明の範囲の割合で含有する塗料を、実施例1と同様の方法により塗布し次いで加熱して、クロメート被膜の上に樹脂被膜を形成した。このようにして、第3表に示す本発明鋼板No. 7～14を調製した。

【0058】比較のために、潤滑剤またはクロム酸バリウムの含有量が本発明の範囲外である塗料を使用した比較用鋼板No. 15～18、クロメート被膜の量が本発明の範

用鋼板No. 15～22の各々について、潤滑性、プレス成形性、成形後外観性、平板耐食性および加工後耐食性を、前述した性能試験によって評価した。評価結果を第4表に示す。

【0059】上述した本発明鋼板No. 7～14および比較

【0060】

第 3 表

No.	クロメート 被膜量 (mg/m^2)	潤滑剤 (重量部)		クロム酸バリ ウム含有量 (重量部)	樹脂被膜量 (μm)
		種類	含有量		
本 発 明 鋼 板	7	50	A+D 6 (5+1)	10	1.5
	8	50	A+D 30 (20+10)	10	1.5
	9	50	A+D 10 (7+3)	5	1.5
	10	50	A+D 10 (7+3)	20	1.5
	11	15	A+D 10 (7+3)	10	1.5
	12	200	A+D 10 (7+3)	10	1.5
	13	50	A+D 10 (7+3)	10	0.5
	14	50	A+D 10 (7+3)	10	3.0
比 較 用 鋼 板	15	50	A+D 3 (2+1)	10	1.5
	16	50	A+D 50 (40+10)	10	1.5
	17	50	A+D 10 (7+3)	2	1.5
	18	50	A+D 10 (7+3)	30	1.5
	19	300	A+D 10 (7+3)	10	1.5
	20	50	A+D 10 (7+3)	10	0.2
	21	50	A+D 10 (9.5+0.5)	10	1.5
	22	50	A+D 22 (7+15)	10	1.5

【0061】

第 4 表

No.		潤滑性		プレス成形性	成形後 外観性	平板耐食性 (Hr)	加工後 耐食性
		20℃	120℃				
本 発 明 鋼 板	7	0.09	0.11	2.33	◎	320	◎
	8	0.06	0.07	2.38	◎	320	◎
	9	0.07	0.09	2.35	◎	300	◎
	10	0.07	0.09	2.35	◎	400	◎
	11	0.07	0.09	2.35	◎	280	◎
	12	0.07	0.09	2.33	◎	450	◎
	13	0.08	0.10	2.35	◎	240	○
	14	0.07	0.09	2.35	◎	450	◎
比 較 用 鋼 板	15	0.17	0.19	2.22	△	320	△
	16	0.10	0.11	2.35	×	320	○
	17	0.07	0.09	2.35	◎	240	△
	18	0.10	0.12	2.31	○	400	△
	19	0.07	0.10	2.33	△	480	○
	20	0.18	0.22	2.20	×	160	×
	21	0.10	0.12	2.28	○	320	○
	22	0.06	0.14	2.33	△	320	○

【0062】第3表および第4表から明らかなように、潤滑剤の含有量が本発明の範囲を外れて少ない塗料を使用した比較用鋼板No. 15は、潤滑性、プレス成形性、成形後外観性および加工後耐食性が悪かった。潤滑剤の含有量が本発明の範囲を外れて多い塗料を使用した比較用鋼板No. 16は、被膜の凝集力低下に基づく剥離量の増加のために、成形後外観性が悪かった。

【0063】クロム酸バリウムの含有量が本発明の範囲を外れて少ない塗料を使用した比較用鋼板No. 17は、平板耐食性および加工後耐食性が悪かった。クロム酸バリウムの含有量が本発明の範囲を外れて多い塗料を使用した比較用鋼板No. 18は、加工後耐食性が悪かった。クロメート被膜の量が本発明の範囲を外れて多い比較用鋼板No. 19は、成形後外観性が悪かった。

【0064】樹脂被膜量が本発明の範囲を外れて少ない比較用鋼板No. 20は、潤滑性、プレス成形性、成形後外観性、平板耐食性および加工後耐食性がすべて悪かった。潤滑剤中の飽和炭化水素化合物の含有量が本発明の範囲を外れて少ない塗料を使用した比較用鋼板No. 21は、潤滑性およびプレス成形性が悪かった。潤滑剤中の飽和炭化水素化合物の含有量が本発明の範囲を外れて多い塗料を使用した比較用鋼板No. 22は、成形後外観性が

悪かった。

【0065】これに対して、本発明鋼板No. 7～14は、潤滑性、プレス成形性、成形後外観性、平板耐食性および加工後耐食性のすべてにおいて、優れていた。

【0066】

【発明の効果】以上述べたように、この発明の亜鉛めっき鋼板によれば、表面に潤滑油等を塗布しなくても、優れた潤滑性および成形加工性が発揮され、摩擦熱が発生する厳しい条件で成形加工が施されても、被膜に損傷や黒化が生ぜず、且つ、優れた耐食性が得られる、工業上有用な効果が発揮される。

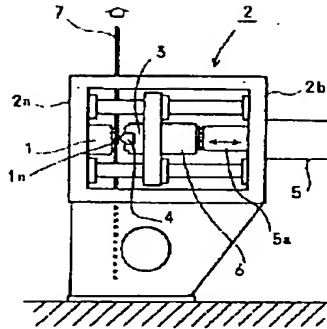
【図面の簡単な説明】

【図1】亜鉛めっき鋼板の潤滑性を試験するための万能引っ張り試験機の概略正面図である。

【符号の説明】

- 1 ビード、
- 2 枠、
- 3 ビード、
- 4 突条、
- 5 油圧シリンダ、
- 6 ロードセル、
- 7 試験片。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B 0 5 D 7/24

識別記号

3 0 2 U

庁内整理番号

8616-4D

F I

技術表示箇所

W 8616-4D

P 8616-4D

T 8616-4D

C 2 3 C 2/40

(72) 発明者 渡辺 豊文

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内